# <sup>®</sup> Owenl gungsschrif <sub>00</sub> DE 3438654 A1

(51) Int. Cl. 3: C11D 17/06 C 11 D 11/00



**DEUTSCHES** PATENTAMT

P 34 38 654.8 (21) Aktenzeichen: (2) Anmeldetag: Offenlegungstag:

22. 10. 84

9. 5.85

(30) Unionspriorität: 31.10.83 JP P58-204523

(71) Anmelder: Lion Corp., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter: Henkel, G., Dr.phil.; Feiler, L., Dr.rer.nat.; Hänzel, W., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:

Hara, Noboru, Tokio/Tokyo, JP; Nagoh, Kazuo; Nakamura, Masayoshi, Chiba, JP

Verfahren zur Herstellung eines körnigen Wasch- und Reinigungsmittels

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung eines körnigen Wasch- und Reinigungsmittels durch 1. Zerkleinern eines festen Wasch- und Reinigungsmittels und

2. Beschichten des zerkleinerten körnigen Wasch- und Reinigungsmittels mit wasserunlöslichen, feinteiligen Pulverteilchen eines durchschnittlichen Primärteilchendurchmessers von 10  $\mu$ m oder darunter.

1

10

15

20 -

25

#### 5 PATENTANSPRÜCHE

- 1. Verfahren zur Herstellung eines körnigen Wasch- und Reinigungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man
- ein festes Wasch- und Reinigungsmittel zerkleinert und
  - 2. das zerkleinerte körnige Wasch- und Reinigungsmittel mit wasserunlöslichen, feinteiligen Pulverteilchen eines durchschnittlichen Primärteilchendurchmessers von 10 um oder darunter beschichtet.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der durchschnittliche Teilchendurchmesser des zerkleinerten Wasch- und Reinigungsmittels 300 bis 4000  $\mu$ m beträgt.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an wasserunlöslichen, feinteiligen Pulverteilchen, bezogen auf das Gewicht des zerkleinerten Wasch- und Reinigungsmittels, 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
  daß die wasserunlöslichen, feinteiligen Pulverteilchen aus Calciumstearat, Magnesiumstearat, Aluminosilikat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat,
  Magnesiumsilikat, Siliziumdioxid oder Titandioxid
  bestehen.

35 .

Henkel, Pfenning, Feiler, Hänzel & Meinig

3438654

Patentanwälte

2

European Patent Attorneys Zugelassene Vertreter vor dem Europaischen Patentamt

Dr phil, G Henkel, Munchen Dipl.-Ing. J Pfenning, Berlin Dr. rer. nat L. Feiler, Munchen Dipl.-Ing. W Hanzel, München Dipl.-Phys. K. H. Meinig, Berlin Dr Ing. A. Butenschön, Berlin Dipl.-Ing. D. Kettmann, München

Möhlstraße 37 D-8000 München 80

Tel.: 089/982085-87 Telex: 0529802 hnkl d Telegramm: ellipsoid Telefax (Gr 2+3): 089/981426

艺 春

隆

.; 3° €

LN-4515-DE

LION CORPORATION, Tokio, Japan

Verfahren zur Herstellung eines körnigen Wasch- und Reinigungsmittels 1

5

# Verfahren zur Herstellung eines körnigen Wasch- und Reinigungsmittels

10

15

20

25

30

35

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines körnigen bzw. pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittels durch Zerkleinern eines festen Wasch- und Reinigungsmittels.

Körnige Wasch- und Reinigungsmittel wurden bisher vornehmlich durch Sprühtrocknen hergestellt. Beim Sprühtrocknen werden Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile,
z.B. oberflächenaktive Mittel und Builder, mit Wasser
vermischt, um eine Aufschlämmung eines Wassergehalts
von 35 - 50 Gew.-% zu gewinnen. Nach dem Erwärmen wird
die erhaltene Aufschlämmung in einem Sprühtrockner in
einen erwärmten Raum gesprüht, wobei man perlenartige
Hohlteilchen eines Wassergehalts von 5 - 10 Gew.-%
und einer Schüttdichte von etwa 0,3 g/cm³ erhält.

Die Maßnahme des Sprühtrocknens ist deshalb von Vorteil, weil man dabei ein hohlkörniges Wasch- und Reinigungsmittel hervorragender Löslichkeit erhält. Da jedoch in der Trocknungsstufe 30 - 40 Gew.-% Wasser entfernt werden müssen, kommt es hierbei in höchst nachteiliger Weise zu einem extrem großen Wärmeenergieverbrauch. Ferner benötigt man großdimensionierte Anlagen, was zwangsläufig hohe Kosten bedingt.

-

\*\*\*

. 1

Wenn man körnige Wasch- und Reinigungsmittel durch Sprühtrocknen herstellt, sind der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln hohen Gehalts an oberflächenaktiven Mitteln und der Verwendung wärmeempfindlicher Substanzen, z.B. von nicht-ionischen oberflächenaktiven Mitteln, Grenzen gesetzt. Nachteilig am Sprühtrocknen ist ferner, daß man kaum staubfreie Produkte herstellen kann, da infolge der feinteiligen Pulverteilchen höchstwahrscheinlich Pulverstäube entstehen.

10 Es hat nun nicht an Versuchen gefehlt, körnige Waschund Reinigungsmittel nach anderen Verfahren als durch Sprühtrocknen herzustellen. Aus den JP-OS 46-7586, 55-49535 und 49-74703 ist es bekannt, körnige Waschund Reinigungsmittel dadurch herzustellen, daß man 15 von Substanzen mit Kristallwasser oder Substanzen, die beim Erwärmen leicht erschmelzen, ausgeht. Gemäß den bekannten Lehren werden die genannten Ausgangssubstanzen wärmebehandelt, wobei sie ihr Kristallwasser verlieren oder aufschmelzen. Diese Substanzen 20 wirken als Bindemittel und erlauben ein Zusammenbacken und eine Granulierung einiger bis einiger Dutzend Pulverteilchen. Nachteilig an den bekannten Verfahren ist jedoch, daß die gebildeten Pulverteilchen eine breite Teilchengrößenverteilung aufweisen und/oder ihre 25 Wasserlöslichkeit schlecht ist.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein nicht mit den geschilderten Nachteilen der bekannten Verfahren behaftetes Verfahren zur Herstellung eines körnigen Waschund Reinigungsmittels anzugeben, bei dem ein körniges Wasch- und Reinigungsmittel geringer Klebrigkeit und hervorragender Pulvereigenschaften mit der für die Praxis ausreichenden Löslichkeit erhalten wird, und das praktisch keine oder allenfalls eine höchst geringe

1 Trocknungsenergie erfordert.

5

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines körnigen Wasch- und Reinigungsmittels, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- ein festes Wasch- und Reinigungsmittel zerkleinert und
- 2. das zerkleinerte körnige Wasch- und Reingiungsmittel mit wasserunlöslichen, feinteiligen Pulverteilchen eines durchschnittlichen Primärteilchendurchmessers von 10  $\mu m$  oder darunter beschichtet.

Erfindungsgemäß verwendet man als Ausgangsmaterial ein festes Wasch- und Reinigungsmittel in Form von bei-15 spielsweise Pellets, in massiver Form oder in Form von Brocken. Solche feste Wasch- und Reinigungsmittel erhält man durch inniges Vermischen von Wasch- und Reinigungsmittelbestandteilen, z.B. oberflächenaktiven Mitteln und Buildern, in beispielsweise einer Knetvorrichtung. Das 20 innig gemischte feste Wasch- und Reinigungsmittel sollte vorzugsweise einen Wassergehalt von 5 - 15 Gew.-% aufweisen. Selbstverständlich können erfindungsgemäß als Ausgangsmaterialien nicht nur feste Wasch- und Reiniqungsmittel eingesetzt werden, die durch Verkneten der Wasch-25 und Reinigungsmittelbestandteile erhalten wurden. Vielmehr eignen sich als Ausgangsmaterialien auch nach anderen bekannten Verfahren gewonnene feste Wasch- und Reinigungsmittel.

Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Wasch- und Reinigungsmittelbestandteilen handelt es sich um allgemein bei der Herstellung üblicher Wasch- und Reinigungsmittel verwendete Bestandteile. Beispiele hierfür sind anionische oberflächenaktive Mittel, wie Alkylsulfate

30

4

1

.....

- und Alkylarylsulfonate, ampholytische oberflächenaktive 1 Mittel, z.B. Netzmittel vom Betain-Typ und Allanin-Typ, nicht-ionische oberflächenaktive Mittel, z.B. Alkylethoxylate und Alkylphenylethoxylate, Alkalibuilder, z.B. Carbonate, Silikate, Polyphosphate, Borate, Per-5 oxycarbonate und Peroxoborate, Zeolite vom Typ A und Chelatbildner. Erfindungsgemäß können insbesondere auch flüchtige und thermisch zersetzbare Substanzen, z.B. nicht-ionische oberflächenaktive Mittel, in vorteilhafter Weise Wasch- und Reinigungsmitteln einverleibt 10 werden, da bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens keine Wärmetrocknung bei erhöhter Temperatur stattfindet.
- Nach dem innigen Vermischen der Bestandteile des festen 15 Ausgangswasch- und Reinigungsmittels wird dieses in einer Zerkleinerungsvorrichtung zerkleinert. Das Zerkleinern erfolgt vorzugsweise derart, daß 50 Gew.-% oder mehr des in dem innig gemischten festen Waschund Reinigungsmittel enthaltenen Wassers in den Wasch-20 und Reinigungsmittelbestandteilen, z.B. oberflächenaktiven Mitteln und Buildern, als Kristallwasser oder gebundenes Wasser zurückbleibt. Aus diesem Grunde wird das zu zerkleinernde feste Wasch- und Reinigungsmittel vorzugsweise auf eine Temperatur von 30°C oder darunter 25 gehalten. Da die Temperatur des festen Wasch- und Reinigungsmittels infolge Reibungswärme während des Zerkleinerns steigt, wird in die Zerkleinerungsvorrichtung Kühlluft einer Temperatur von beispielsweise 20°C oder weniger in einer Menge von beispiels-30 weise 10 l oder mehr pro 1 kg festes Wasch- und Reinigungsmittel eingeleitet.

Das Zerkleinern erfolgt vorzugsweise mit Hilfe einer

Zerkleinerungsvorrichtung mit einer Klassiereinrichtung, z.B. einem Sieb oder einer Luftklassiereinrichtung, oder durch Klassieren der zerkleinerten Pulverteilchen mit Hilfe eines Siebs und anschließendes Rückführen derjenigen Pulverteilchen, deren Teilchengröße außerhalb des vorgegebenen Bereichs der Zerkleinerungsvorrichtung liegt. Auf diese Weise erhält man Pulverteilchen einer engen Teilchengrößenverteilung, z.B. eines durchschnittlichen Teilchendurchmessers von 300 - 4000 μm.

Erfindungsgemäß verwendbare Zerkleinerungsvorrichtungen sind beispielsweise solche, die mit beispielsweise mehrstufigen, drehbaren Zerkleinerungsflügeln und einem 360° offenen Sieb, durch das die zerkleinerten Pulverteilchen fallen können, ausgerüstet sind. Diese Arten von Zerkleinerungsvorrichtungen sind deshalb von Vorteil, weil man bei ihnen die obere Teilchengröße durch Einstellen der Öffnungsgröße des Siebs beliebig steuern kann und ferner eine sehr scharfe Teilchengrößenverteilung erreicht, da ein Übermahlen verhindert und die Menge an übermäßig feinteiligem Pulver auf ein Mindestmaß gesenkt wird. Zerkleinerungsvorrichtungen dieses Typs sind im Handel erhältlich. Darüber hinaus können aber auch noch beliebige andere Zerkleinerungsvorrichtungen, und zwar vorzugsweise solche, die mit einer Klassiereinrichtung und Einrichtungen zur Kühlluftzufuhr zum Mahlraum ausgestattet sind, Verwendung finden. Beim Zerkleinern können auch Mahlhilfsmittel, z.B. pulverisiertes Natriumcarbonat, mitverwendet werden.

Nach dem Zerkleinern wird das feinpulverige Wasch- und Reinigungsmittel mit wasserunlöslichen, feinteiligen Pulverteilchen beschichtet, um die Oberfläche der zerkl inerten Wasch- und Reinigungsmittelteilchen zu modi-

15

20

25

30

\*\*

214

fizieren. Unter den Ausdruck "wasserunlösliche Substanzen" fallen für den Erfindungszweck definitionsgemäß auch "schwach wasserlösliche Substanzen".

Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren wasserunlöslichen, 5 feinteiligen Pulverteilchen handelt es sich um solche eines durchschnittlichen Primärteilchendurchmessers von 10 μm oder darunter, zweckmäßigerweise von 4 μm oder darunter, vorzugsweise von 0,01 - 4 μm. Wenn der durchschnittliche Primärteilchendurchmesser der wasserun-10 löslichen feinteiligen Pulverteilchen zu groß ist, läßt sich keine gleichmäßige Beschichtung herstellen, d.h. die Fließfähigkeit und Lagerungsstabilität können nicht verbessert werden. Das Beschichten kann mit Hilfe üblicher Beschichtungsvorrichtungen, z.B. Tonnenbe-15 schichtungsvorrichtungen, Wirbelbettbeschichtungsvorrichtungen oder Mischerbeschichtungsvorrichtungen, erfolgen. Obwohl die Menge an wasserunlöslichen feinteiligen Pulverteilchen keiner speziellen Beschränkung unterliegt, sollte die Menge an wasserunlöslichen, 20 feinteiligen Pulverteilchen, bezogen auf das Gewicht des zerkleinerten Wasch- und Reinigungsmittels, vorzugsweise 0,5 - 5 Gew.-% betragen. Beispiele für feinteilige Pulverteilchen der beschriebenen Art sind Calciumstearat, Magnesiumstearat, Aluminosilikat, z.B. 25 Zeolite vom Typ A, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Magnesiumsilikat, Siliziumdioxid und Titandioxid.

Das Beschichten der zerkleinerten Wasch- und Reinigungsmittels mit den feinteiligen Pulverteilchen verhindert in höchst wirksamer Weise eine Haftung zwischen
den Pulverteilchen und ein Zusammenbacken während der
Lagerung. Darüber hinaus kann man durch das Auftragen
der feinteiligen Pulverteilchen die Oberflächeneigenschaften des körnigen Wasch- und Reinigungsmittels da-

hingehend modifizieren, daß dessen Fließfähigkeit verbessert wird. Schließlich wird dadurch auch die Löslichkeit so weit verbessert, daß das Wasch- und Reinigungsmittel eine für die Praxis ausreichende Löslichkeit in kaltem Wasser erhält. Dies ist auf die Rückhaltung von überschüssigem Wasser in den Pulverteilchen des körnigen Wasch- und Reinigungsmittels zurückzuführen.

Ein in der geschilderten Weise hergestelltes körniges
Wasch- und Reinigungsmittel kann direkt oder nach Zusatz von Mikromengenbestandteilen, z.B. Parfüms, vermarktet werden. Gegebenenfalls kann jedoch das körnige
Wasch- und Reinigungsmittel mit Hilfe einer handelsüblichen Granuliervorrichtung zu einer praktisch kugeligen Form weiter gleichmäßig granuliert werden.
Schließlich läßt sich auch der Wassergehalt des gebildeten körnigen Wasch- und Reinigungsmittels durch
Warmlufttrocknung einstellen.

Erfindungsgemäß erhält man ohne nennenswerten Aufwand 20 an Trocknungsenergie das gewünschte körnige Wasch- und Reinigungsmittel hervorragender Pulvereigenschaften, guter Fließfähigkeit und guter Anti-Verbackeigenschaften bei der Lagerung. Das erfindungsgemäße Verfahren stellt somit ein energiesparendes Verfahren zur Her-25 stellung körniger Wasch- und Reinigungsmittel dar. Schließlich fällt das erfindungsgemäß erhältliche körnige Wasch- und Reinigungsmittel anders als ein sprühgetrocknetes Produkt nicht in Form von Pulverhohlteilchen an. Demzufolge steigt die Schüttdichte desselben 30 auf beispielsweise etwa 0,8 g/cm³ oder darüber. Ferner kann der Gehalt an aktiven Bestandteilen in einem solchen Wasch- und Reinigungsmittel erhöht werden. Schließlich besitzt ein erfindungsgemäß erhältliches körniges Wasch- und Reinigungsmittel eine gute Löslichkeit in 35

TANGET

kaltem Wasser und genügt den an körnige Wasch- und Reinigungsmittel zu stellenden Löslichkeitsanforderungen.

Die folgenden Beispiele und das Vergleichsbeispiel sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

#### Beispiel 1

Die folgenden Bestandteile werden in einer Knetvorrichtung gründlich miteinander verknetet:

	Bestandteil	Teile
	Natrium-a-olefinsulfonat (Wassergehalt: 5%)	20
15	Natriumdodecylbenzolsulfonat (Wassergehalt: 5%)	20
	Natriumhydroxid (Wassergehalt: 52%)	6 🖈
	Zeolit vom Typ A (Wassergehalt: 20%)	† 15
20	Natriumcarbonat (Wassergehalt: weniger als 1%)	30 <sup>==</sup>
	fluoreszierender Aufheller, Carboxymethyl-cellulose u.dgl.	3 ta

mittels eines Wassergehalts von 12% in Form von Pellets und 3 Gew.-Teile Natriumcarbonat werden kontinuierlich und quantitativ einer handelsüblichen Zerkleinerungsvorrichtung zugeführt. In diese werden gleichzeitig pro 1 kg Wasch- und Reinigungsmittelgemisch 15 l Kühlluft einer Temperatur von 15°C eingeleitet. Die Zerkleinerungsvorrichtung enthält vier kreuzweise angeordnete Zerkleinerungsflügel eines Durchmessers von 15 cm und ein Sieb aus einem gelochten Metallblech eines Porendurchmessers von 2 mm und eines Öffnungsverhältnisses

- 1 von 20%. Die Zerkleinerungsflügel werden mit einer Geschwindigkeit von 3000 Umdrehungen/min betrieben.
- 97 Gew.-Teile des erhaltenen zerkleinerten Wasch- und
  5 Reinigungsmittels und 3 Teile Zeolit vom Typ A eines
  durchschnittlichen Primärteilchendurchmessers von 3 μm
  werden kontinuierlich und quantitativ einer rotierenden Trommel eines Durchmessers von 30 cm und einer
  Länge von 60 cm zugeführt. Die Trommel wird mit einer
  10 Geschwindigkeit von 30 Umdrehungen/min rotierengelassen. Nach einer Aufenthaltsdauer von 5 min (in der
  rotierenden Trommel) wird das beschichtete Produkt
  ausgetragen.
- Die Eigenschaften des jeweils erhaltenen zerkleinerten bzw. beschichteten Produkts sind in Tabelle I zusammengestellt:

20 TABELLE I

		Zerklei- nertés Produkt	Beschich- tetes Produkt
	Teilchengrößenverteilung (%):		
25	Siebrückstand bei 1,65 mm Maschenweite	0,5	0,4
	Maschenweite: 0,70 - 1,65 mm 0,25 - 0,70 mm	58,6 40,7	56,3 43,0
30	Durch ein Sieb einer Maschen- weite von 0,25 mm Hindurch- fallendes	0,2	0,3
	AbstoBungswinkel (Grad)	70 - 75	40
	Schüttdichte (g/cm³)	0,6	0,85

## 1 Beispiel 2

Das gemäß Beispiel 1 zerkleinerte Wasch- und Reinigungsmittel wird entsprechend Beispiel 1 mit 3 Teilen Calciumcarbonat eines durchschnittlichen Primärteilchendurch-

5 messers von 4 μm beschichtet.

Die Eigenschaften des erhaltenen beschichteten Produkts finden sich in Tabelle II.

10

15

#### Beispiel 3

Das gemäß Beispiel 1 zerkleinerte Wasch- und Reinigungsmittel wird entsprechend Beispiel 1 mit 1,5 Teilen Siliziumdioxid eines durchschnittlichen Primärteilchendurchmessers von 0,3 µm beschichtet.

Die Eigenschaften des erhaltenen beschichteten Produkts finden sich in Tabelle II.

20

#### VERGLEICHSBEISPIEL

Das gemäß Beispiel 1 zerkleinerte Wasch- und Reinigungsmittel wird entsprechend Beispiel 1 mit 5 Teilen Calciumcarbonat eines durchschnittlichen Primärteilchendurchmessers von 15 µm beschichtet.

Die Eigenschaften des erhaltenen beschichteten Produkts finden sich in Tabelle II.

30

35

25

### Beispiel 4

Das gemäß Beispiel 1 erhaltene beschichtete Produkt wird 5 min lang zur gleichmäßigen Teilchenformeinstellung in einer handelsüblichen Granuliervorrichtung behandelt.

Die Eigenschaften des erhaltenen Produkts finden sich ebenfalls in Tabelle II.

TABELLE II

	Bei- spiel 2	Bei- spiel 3	Vergleichs- beispiel	Bei-spiel 4
Teilchengrößenverteilung (%):				
Siebrückstand bei 1,65 mm Maschenweite	7,0	0,3	2,1	1,2
Maschenweite: 0,70 - 1,65 mm 0,25 - 0,70 mm	57,2	52,4 47,1	64,2 33,2	59,2 39,5
Durch ein Sieb einer Maschen- weite von 0,25 mm Hindurch- fallendes	0,4	0,2	0,1	0,1
Abstoßungswinkel (Grad)	40 - 45	40	20 - 60	40
Schüttdichte (g/cm³)	0,8	0,85	0,7	6'0
<pre>Kugeligkeit*   (kurzer Durchmesser/langer Durch- messer)</pre>	0,8	8,0	0,75	86'0

\*Die Kugeligkeit der Teilchen ist als durchschnittliches Verhältnis des kurzen Durchmessers zum langen Durchmesser des Teilchens, ermittelt anhand von 1000 Teilchen mittels eines optischen Mikroskops, definiert. 1 Test und Bewertung der Lagerungsstabilität

Die gemäß den Beispielen erhaltenen körnigen Wasch- und Reinigungsmittel werden bis zu 90 % des Volumens in 660 ml fassende Neosand-Kartons einer Größe von

11 cm x 4 cm x 15 cm gefüllt. Nach dem Versiegeln der Kartons werden diese 7 Tage lang bei 35°C und einer relativen Feuchtigkeit von 85% gelagert. Danach werden die Kartons geöffnet und die Menge an körnigem Wasch- und Reinigungsmittel, die durch ein Sieb einer Maschenweite von 3,33 mm fällt, ermittelt.

Die Stabilität der körnigen Wasch- und Reinigungsmittel gegen Zusammenbacken wird nach folgendem Schema bewertet:

- + ... Die Menge (an Waschmittel), die nicht durch die Öffnungen fällt, liegt unter 10%.
  - Die Menge (an Waschmittel), die nicht durch die Öffnungen fällt, beträgt 10 - 30%.

25 TABELLE III

Beispiel Nr. Vergleichs
1 2 3 4 beispiel

Stabilität gegen Verbacken + + + + -